Ueber den

Schwefelstickstoff

und

seine Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

(II. Section)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eduard Seitter

aus Ludwigsburg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

1897.

Ueber den
Schwefelstickstoff
und
seine Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

(II. Section)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eduard Seitter

aus Ludwigsburg.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

1897.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Muthmann. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer, sowie auch Herrn Geheimrath Prof. Dr. Adolf von Baeyer für ihr jederzeit grosses Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Der Schwefelstickstoff, welcher zuerst von Soubeiran dargestellt wurde, und zwar im Jahre 1838, fand längere Zeit hindurch nur wenig Beachtung. Soubeiran[1]) erhielt denselben durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Schwefelchlorür; letzteres befand sich in einem grossen Ballon, in welchem mit Schwefelchlorür gefüllte Näpfchen eingetaucht wurden. An den Wandungen des Kolbens bilden sich verschiedene Produkte, aus welchen Soubeiran Schwefelstickstoff zu isoliren suchte. Er hat ihn indess nicht rein erhalten können und gelangte durch seine Analyse zu keiner bestimmten Formel, so dass er vermuthete, in seinem Schwefelstickstoff sei noch Wasserstoff enthalten, eine Meinung, die später von Fordos und Gélis[2]) experimentell widerlegt wurde. Auch eine von mir zur Controle ausgeführte Verbrennung bestätigte das Fehlen des Wasserstoffs in dieser Verbindung. Soubeiran beschreibt seinen Körper als grünlichgelb, nicht flüchtig und beim Erhitzen einen scharfen Geruch abgebend. Fordos und Gélis lehrten den Schwefelstickstoff rein darstellen, indem sie Schwefeldichlorid anwandten, dasselbe mit Schwefelkohlenstoff verdünnten und in dieses Gemisch Ammoniak einleiteten. Dabei vollzieht sich unter starker

1) Journ. pr. Chem. 13, 449; Ann. chim. phys. 67, 61; L. Ann. 28, 59.

2) Compt. rend. 31, 702; Ann. 18, 71; 80, 258; Ann. chim. phys. [3] 32, 385 u. 389.

Wärmeentwicklung eine heftige Reaction und es entstehen verschiedenartige Zersetzungsprodukte, wie schon von Soubeiran angeführt wurde. Die Anwendung von Schwefeldichlorid ist desshalb vorzuziehen, weil man bei der Reaction weniger Schwefel bekommt, als dies bei der Anwendung von Schwefelchlorür der Fall sein würde. Das mögen die folgenden Gleichungen veranschauendlichen.

$$8\,NH_3 + 3\,SCl_2 = N_2S_2 + S + 6\,NH_4Cl.$$
$$8\,NH_3 + 3\,S_2Cl_2 = N_2S_2 + 4\,S + 6\,NH_4Cl.$$

Man bemerkt leicht den grossen Mehrgehalt an Schwefel, dieser ist später ungemein schwer von Schwefelstickstoff zu trennen und krystallisirt fast stets mit diesem aus.

Soubeirans Analyse ergab für den Schwefelstickstoff die Formel N_2S_3, zu der nach seiner Vermuthung noch Wasserstoff kam. Fordos und Gélis erhielten indess mit ihrem reinen Produkte Zahlen, die auf die Formel N_2S_2 stimmten. Man begreift eigentlich nicht recht, weshalb diese beiden Forscher nicht die Formel NS aufgestellt haben, da Molekulargewichtsbestimmungen nicht vorliegen.

Schon Soubeiran hatte bei seinen Versuchen Körper von complicirter Zusammensetzung erhalten und betrachtet dieselben, wie auch ein andere Beobachter Michaelis,[1]) als Doppelverbindungen des Schwefelstickstoffs mit den Chloriden des Schwefels. Zu einem besonderen Studium machte Demarçay[2]) diese Verbindungen. Er leitet dieselben von einem Radikal NS, resp. N_3S_3 ab, welches er Thiazyl resp. Trithiazyl nennt. Er beschreibt eine Verbindung von der Formel NSCl als sehr unbeständig und durch die geringsten Spuren Feuchtigkeit sich zersetzend. Weiterhin eine der Zusammensetzung $(NS)_3Cl$, Trithiazylchlorid, in kupferrothen

1] Wagner, Jahresberichte II. 6, 460.

2) Compt. rend. 91, 854—1066; 92, 726.

Nadeln krystallisirend und beständiger. Endlich erwähnt er einen Körper N_3S_4Cl, der nach seiner Nomenclatur Thiotrithiazylchlorid genannt wird. Derselbe soll mit Salpetersäure und Schwefelsäure Verbindungen eingehen, in denen das Chloratom durch den Säurerest ersetzt ist. Demarçay erhielt seine Körper durch Einwirkung von Schwefelchlorür resp. Schwefeldichlorid auf in Chloroform suspendirten Schwefelstickstoff.

Bis vor zwei Jahren hatte man den Schwefelstickstoff als die dem NO entsprechende Verbindung aufgefasst, als Schenk[1]) nachwies, dass demselben die Formel N_4S_4 zukomme, auf Grund einer Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin, welche die Zahl 184 ergeben hatte. Eine Bestätigung dieses Resultats lieferten Muthmann und Clever[2]) in ihrer Arbeit über den Schwefelstickstoff. In einer grösseren Abhandlung[3]) kommt Schenk auf Grund verchiedener Reactionen zu dem Schlusse, dass der Schwefelstickstoff eine Diazoverbindung sei, und dass man ihn als Bisdiazodisulfid aufzufassen habe, für welche Annahme vor allem die explosiven Eigenschaften und auch die schön orangerothe Farbe sprechen würden. Schenk's Versuche beziehen sich ausser einigen mit negativen Resultaten verlaufenen Reduktionsversuchen, welche die Darstellung des Diamids zum Zwecke hatten, nur auf die Einwirkung des Schwefelstickstoffs auf organische Verbindungen.

Des Interesses halber möchte ich des Selenstickstoffs gedenken, welcher auf Wöhler's Veranlassung von Espenschied[4]) zuerst dargestellt wurde. In neuester Zeit hat Verneuil[5]) denselben durch Einleiten von Ammoniak in ein Gemisch von Selentetra-

1) Zeitschrift f. Naturw. 16. Febr. 1895.
2) Berichte XXIX. 340; Zeitschr. f. anorg. Chem. 1896.
3) L. Annal. 290, 171.
4) Ann. Chem. 113, 101.
5) Ann. Chem. phys. 9, 359.

chlorid mit Schwefelkohlenstoff gewonnen und dabei ebenfalls einen orangerothen Körper erhalten, der noch explosiver sei als Schwefelstickstoff, sogar explodire, wenn er in eine Chlor- oder Salzsäureathmosphäre gebracht werde. Er gibt demselben die Formel NSe, ob ein Vierfaches derselben anzunehmen, kann, da eine Molekulargewichtsbestimmung nicht vorliegt, noch nicht behauptet werden. Sonderbar ist, dass nach seiner Ansicht bei der Entstehung Stickstoff auftreten soll nach folgender Gleichung:

$$3\,SeCl_4 + 16\,NH_3 = 3\,SeN + 12\,NH_4Cl + N,$$

was beim Schwefelstickstoff nie beobachtet wurde.

Bemerkenswerth ist noch, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, aus den Tellurchloriden einen Tellurstickstoff zu erhalten, obwohl Wöhler und Espenschied Versuche darüber angestellt haben; dieselben bekamen immer nur Doppelverbindungen der Chloride mit Ammoniak.

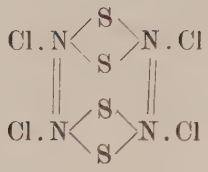
Theoretische Betrachtungen.

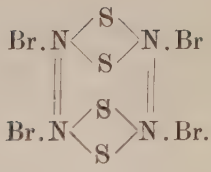
Wenn auch durch meine Arbeiten die Constitution dieser complizirten Schwefelstickstoffverbindungen noch keine weitere Aufklärung erfahren hat, so glaube ich doch die bereits von Demarçay ausgesprochene Ansicht noch weiter bestätigt zu haben, dass nämlich im Schwefelstickstoffmolekül ein beständiger Kern — N_3S_4 — enthalten ist, der immer noch am besten mit Thiotrithiazyl bezeichnet wird. Dass dieses Radikal sehr beständig ist und jedenfalls in wässriger Lösung als Kation vorhanden sein muss, dafür sprechen deutlich die von mir aufgefundenen Umsetzungen in wässriger Lösung und wird dies auch durch die Leitfähigkeit, die vom Thiotrithiazylchlorid annähernd bestimmt werden konnte, bestätigt.

Nimmt man nach Schenk's Ansicht, der auch Andreocci und Canizzaro[1]) vor Kurzem beigetreten sind, die Constitution des Schwefelstickstoffs als

d. h. als Bisdiazodisulfid an, so müssen für ein Tetrachlorid und ein Tetrabromid folgende Constitutionsformeln angenommen werden:

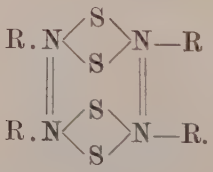
1) Zeitschr. anorg. Chem, Bd. XIV, Heft 4.





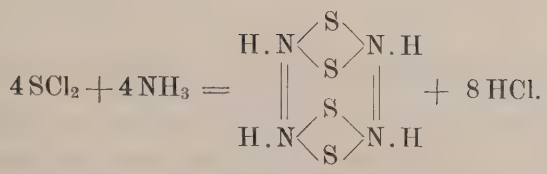
welche Ansicht indessen von Andreocci, dem es gelungen ist, eine Molekulargewichtsbestimmung des Tetrachlorids auszuführen, bestätigt wurde.

Um diese Constitution des Schwefelstickstoffs zu beweisen, geht Schenk von Reactionen aus, die er bei Einwirkung von secundären Aminen der Fettreihe auf den Schwefelstickstoff erhielt. Er beobachtete dabei, dass die ganze Menge Schwefelstickstoff in Thiodiamine von der Formel $R_2N—S—N.R_2$ verwandelt wird und zog daraus den Schluss, dass die Schwefelatome im Molekül des Schwefelstickstoffs nicht unter einander, sondern nur an Stickstoff gebunden sein können. Weiterhin suchte derselbe Forscher nachzuweisen, dass ein Zusammenhang existire mit den von Lengfeld und Steglitz[1]) aus primären Aminen und Schwefeldichlorid erhaltenen Körpern, welchen folgende Constitution zugeschrieben werden könne:

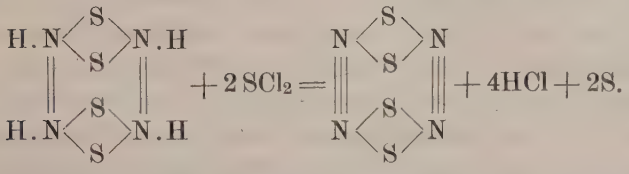


Ganz analog mit dieser Reaction erklärt nun Schenk die Einwirkung von Ammoniak auf Schwefeldichlorid und stellt er darüber folgende Formel auf:

1) Ber. 21. 2742.



Dieser intermediär entstehenden Verbindung wird jedoch durch weitere Einwirkung von Schwefeldichlorid Wasserstoff entzogen, indem die Stickstoffatome eine dreifache Bindung annehmen und auf ein Molekül gebildeten Schwefelstickstoff sich 2 Atome Schwefel ausscheiden, was in der That den praktischen Erfahrungen bei der Darstellung entspricht. Der Vorgang der Reaction ist folgender:



Geht man nun zu den Derivaten des Schwefelstickstoffs über, so ist in demselben ein Stickstoffatom weniger enthalten und dafür $NO_3 . Cl . Br . J . NCS$ eingetreten. Wie nun der restirende Kern — N_3S_4 — zusammengesetzt, darüber lässt sich trotz mannigfacher Versuche keine nähere Erklärung abgeben und werden dieselben im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Zur Darstellung des Schwefelstickstoffs.

Da der Schwefelstickstoff zu den wohl schwieriger zugänglichen Präparaten gehört, so dürfte es nicht unangebracht sein, noch einige Winke zu seiner Darstellung zu geben und das Verfahren zu beschreiben, das mir die beste Ausbeute lieferte, um so mehr, da in keiner der jetzt existirenden Vorschriften genau angegeben ist, wenn man das Einleiten von Ammoniak zu unterbrechen hat, um eine weitere Zersetzung des Schwefelstickstoffs zu vermeiden. Im wesentlichen hielt ich mich an die Vorschrift von Schenk, welcher Benzol an Stelle von Schwefelkohlenstoff empfiehlt. Benzol hat vor Schwefelkohlenstoff wesentliche Vortheile, namentlich den der geringeren Flüchtigkeit und eines weit geringeren Lösungsvermögens für Schwefelstickstoff. Wenn man vorsichtig operirt, kann man direkt oder durch Umkrystallisiren ganz schwefelfreien Schwefelstickstoff erlangen. Die Ausbeuten waren im Ganzen etwas höher als die von Schenk angegebenen und betrugen bei Anwendung von 250,0 Schwefeldichlorid etwa 100,0 Rohprodukt, aus welchen leicht 70,0 reiner Schwefelstickstoff erhalten werden können. Ich verfuhr folgendermassen:

In eine Mischung von 250,0 Schwefeldichlorid und 2 Liter Benzol wurde aus concentrirter Ammoniakflüssigkeit Ammoniak eingeleitet, welches durch einen passend angebrachten Gasometer mit Luft verdünnt wurde, um die Einwirkung möglichst langsam und gleichmässig zu gestalten. Als Einleitungsgefäss benützt man am vortheilhaftesten einen Rundkolben, bei andern Gefässen begegnet man sehr leicht dem Uebelstand, dass die Feuchtigkeit der Luft das Präparat zersetzt. Der die Ammoniakflüssigkeit enthaltende Kolben wurde schwach erwärmt. Bei obigem Mengenverhältniss kann man die

Reaction im Laufe eines Tages vollenden. Der Inhalt des Kolbens wird nach Verlauf von 5 Minuten vollständig schwarz, während aus dem Kolbenhalse erst weisse, dann jodviolette, braune und endlich gelbe Dämpfe entweichen und eine beträchtliche Wärmemenge entwickelt wird. Nach etwa 4—5 Stunden hat der Kolbeninhalt sich wesentlich heller gefärbt und eine chokoladebraune bis orangerothe Farbe angenommen, hier wird das Einleiten unterbrochen. Bis zum Eintritt der Schwärzung wird mit Eis gekühlt, dann wird bei Lufttemparatur fortgesetzt. Statt den erhaltenen Brei auf einen Nutschen-Filter abzusaugen, presst man ihn besser durch Flanell; ich konnte bei Anwendung einer Hebelpresse die letzten Antheile gefahrlos entfernen. Den Rückstand kann man entweder nochmals mit Benzol ausziehen oder, nachdem man denselben an der Luft getrocknet, in destillirtes Wasser werfen, und das restirende Gemenge von Schwefelstickstoff und Schwefel aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren. Die Benzolauszüge werden durch Destillation im Wasserbad vom grössten Theil des Benzols befreit und aus dem Rückstande durch freiwilliges Verdunsten das Rohprodukt des Schwefelstickstoffs gewonnen. Die Darstellung eines analysenreinen Materials wird im experimentellen Theil näher beschrieben.

Analytische Methoden.

Ehe ich zur Beschreibung der einzelnen Versuche übergehe, möchte ich in Kurzem die Methoden anführen, nach welchen ich meine Verbindungen analysirt habe. Die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile (meist Schwefel, Halogen und Stickstoff) gestaltete sich keineswegs so einfach, als es auf den ersten Anblick bei derartigen Verbindungen scheinen möchte; einestheils spielt die grosse Zersetzlichkeit der zu behandelnden Verbindungen eine grosse Rolle, anderntheils sind die meisten Präparate nur ungemein schwer in analysenreinem Zu-

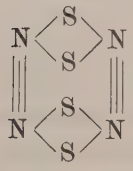
stand zu erhalten, eine weitere Schwierigkeit liegt in der Unlöslichkeit der fraglichen Körper in fast allen Lösungsmitteln. Flüssigkeiten, die scheinbar lösend wirken, führen eine vollkommene Zersetzung herbei.

Der Stickstoff wurde in der üblichen Weise nach Dumas bestimmt. Die Substanz wurde im Thieleschen Rohr mit Bleichromat gemischt. — Versuche, den Stickstoff durch Destillation als Ammoniak zu bestimmen, schlugen fehl. — Die Verbrennung muss mit der grössten Vorsicht geleitet werden, da mehrmals geringe Quantitäten, etwa 0,1 des Nitrats, die Verbrennungsröhre und einige Ofenkacheln unter heftiger Detonation zertrümmerten, obwohl die Substanz vorsichtig mit viel Bleichromat gemengt war. Die zur Verwendung kommende Kohlensäure muss zuvor getrocknet werden, weil Feuchtigkeit auf manche Produkte zersetzend einwirkt.

Schwefel und Halogen wurden im Rohr nach Carius bestimmt und als Baryumsulfat oder Halogensilber zur Wägung gebracht. Eine Oxydation mit Salpetersäure im offenen Tiegel geht nicht an, da das beständige Nitrat entsteht, ohne dass der Schwefel oxydirt wird. Dagegen kann man die Oxydation sehr leicht in alkalischer Lösung mit Natriumsuperoxyd vornehmen und auf diese Weise das Halogen durch Titration bestimmen. Desgleichen lässt sich der Schwefel auf diese Weise bestimmen. Die abgewogene Substanz wird dazu mit etwas destillirtem Wasser übergossen und etwa 2,0 Natriumsuperoxyd allmählich zugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat. Zur Titration wird mit Salpetersäure neutralisirt und so dass Halogen nach Mohr bestimmt. Zur Schwefelbestimmung gibt man einfach Salzsäure im Ueberschuss zu und verfährt wie bekannt. Weitere sich noch ergebende Einzelheiten werden bei den betreffende Verbindungen näher behandelt.

Experimenteller Theil.

Schwefelstickstoff.



Der nach dem oben näher beschriebenen Verfahren gewonnene Schwefelstickstoff musste, um reines Analysenmaterial zu erhalten, am vortheilhaftesten auf folgende Weise umkrystallisirt werden. Zuerst digerirt man denselben kurze Zeit mit kaltem Schwefelkohlenstoff, wodurch der grösste Theil des beigemengten Schwefels leicht weggeschafft wird und alsdann krystallisirt man mehrmals aus heissem Schwefelkohlenstoff um. Die erhaltenen Krystalle wurden im Vakuum getrocknet, nachdem man dieselben zweckmässig zuvor in einem trockenen Luftstrom von dem anhaftenden Schwefelkohlenstoff grösstentheils befreit hatte.

Dieselben ergaben folgendes Analysenresultat:

0,1390 Subst. ergaben 0,7060 $BaSO_4$ = 69,76% S,

0,1240 Subst. ergaben 33,2 ccm N bei 12° C. und 724 mm Druck = 30,68% N,

Gefunden:	Berechnet:
N = 30,68 %	30,43 %
S = 69,76	69,57
100,44 %	100,00 %

Von demselben Material wurde von mir eine Molekulargewichtsbestimmung im Beckmann'schen Apparat nach der Siedemethode ausgeführt und ergab dieselbe die Zahl 176, während das Molekulargewicht des Schwefelstickstoffs sich auf 184 berechnet.

Gewicht des Benzols	22,40
Substanz	0,1180
Temperaturerhöhung	0,08

$$M = 100 . 26 . 7 . \frac{0{,}1180}{22{,}4 . (0{,}08)} = 176.$$

Die Krystalle des Schwefelstickstoffs besitzen eine schön orangerothe Farbe, gehören dem rhombischen System an und wurden bereits früher von Niklès[1]) gemessen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 180°, nicht wie Schenk angibt bei 156°, auch Andreocci[2]) bestätigt den von mir angegebenen Schmelzpunkt. Erhitzt man die Krystalle im Reagensrohre, so fangen dieselben bei etwa 120° an sich dunkler zu färben, ein kleiner Theil sublimirt, bei 180° hierauf schmelzen sie zu einer tief dunkelrothen Flüssigkeit, um endlich bei weiterem Erhitzen zu explodiren. Diese Explosion ist jedoch nicht so heftig als die durch Schlag verursachte. Beim Zerreiben des Schwefelstickstoffs muss man schon ziemliche Gewalt anwenden, um ihn zur Explosion zu bringen, zudem pflanzt sich eine solche nicht durch die ganze Menge fort. Im Uebrigen ist der Schwefelstickstoff ein an trockener Luft beständiger Körper. Wasser zersetzt ihn beim Kochen, indem der Stickstoff in Ammoniak über-

1) Ann. de chim. phys. (3.) 32, 420.
2) Zeitschr. analyt. Chem. Bd. XIV, Heft 4.

geführt wird. Der Schwefel wird dabei als thioschwefelsaures und trithionsaures Ammoniak erhalten. Mit Alkalien erhält man im Wesentlichen ein Gemisch von thioschwefelsaurem und schwefligsaurem Alkali; Säuren zersetzen unter Entwicklung von schwefliger Säure und unter Abscheidung von Schwefel. Von Lösungsmitteln sind zu erwähnen vor allem Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, welche sämmtlich wasserfrei angewandt werden müssen. Alkohol und Aether lösen unter Zersetzung. Als eine sehr charakteristische Reaction auf Schwefelstickstoff wäre anzuführen, dass derselbe mit concentrirter Schwefelsäure folgende Erscheinungen gibt. Wird derselbe mit der Säure übergossen, so löst er sich unter Gelbfärbung, diese verschwindet beim Erwärmen und es tritt bald, wenn man weiter erhitzt, eine prachtvoll violette Färbung auf, die jedoch bei weiterem Erhitzen unter Trübung der Flüssigkeit verschwindet.

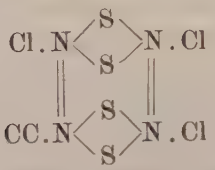
Der von Michaelis[1]) gemachte Versuch, Schwefelstickstoff in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas in irgend welchen anderen Körper zu verwandeln, wurde auch von mir ausgeführt. Und zwar versuchte ich theils durch Erhitzen im Rohr mit ätherischen Ammoniak, indem ich dasselbe in ein Wasserbad einsetzte, theils durch Einleiten von Ammoniakgas auf mit Aether übergossenen und gleichzeitig gut gekühlten Schwefelstickstoff den betreffenden Körper zu erhalten. Allein wie schon Michaelis angibt, entsteht nur eine geringe Menge einer weissen Verbindung, die nicht zur Analyse ausreichte.

Die Zersetzung des Schwefelstickstoffs durch Explosion haben bereits Berthelot und Vieille[2]) beschrieben und nachgewiesen, dass derselbe unter

1) Zeitschrift f. Chem. II, 460.
2) Compt. rend. 92, 1307.

Entwicklung von 128 800 kleinen Calorien (für 1 Grammmolekül Schwefelstickstoff) bei 207° in Stickstoff und Schwefel zerfällt. In neuester Zeit hat Hoitsema[1]) die allmähliche Zersetzung des Schwefelstickstoffs verfolgt und nachgewiesen, dass derselbe dabei sich zu den gleichen Produkten wie bei der Explosion zersetzt, in dieser Art also von der Mehrzahl der übrigen Explosivstoffe abweicht, die nämlich bei der allmählichen Zersetzung andere Produkte geben als bei der Explosion.

Schwefelstickstofftetrachlorid.



Um diese leicht zersetzliche Verbindung darzustellen, verfuhr ich nach Damarçay's[2]) Angaben, indem ich in mit Chloroform suspendirten Schwefelstickstoff trockenes Chlorgas einleitete. Vor dem Einleiten wird das Gemenge auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Angewandt wurden 2,0 Schwefelstickstoff auf 20,0 Chloroform. Um die Luftfeuchtigkeit beim Einleiten möglichst abzuhalten, wurde am zweckmässigsten unter einer kleinen Glocke über Schwefelsäure gearbeitet. Die Substanz befand sich in einem kleinen Bechergläschen. Dies Verfahren bietet den Vortheil, dass die Flüssigkeit, ohne dass die geringste Feuchtigkeit zutritt, im Vakuum verdunstet. Auf diese Weise erhielt ich einige Male gut ausgebildete Krystalle, die zwischen Filtrirpapier rasch abgetrocknet, folgendes Analysenresultat ergaben:

0,0885 Subst. ergaben 13,4 ccm Stickstoff bei 11°C. und 734 mm Druck = 17,41% N,

1) Zeitschr. phys. Chem. Bd. XXI, 146.

2) Compt. rend. 91, 854.

0,08925 Subst. ergaben 0,2435 $BaSO_4$ = 37,47 % S,

0,0665 Subst. erforderten 8,4 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlsg. = 44,81 % Cl,

was auf die Formel $N_4S_4 . Cl_4$ stimmt, denn:

Gefunden:	Berechnet:
N = 17,41 %	17,17 %
S = 37,47	39,26
Cl = 44,81	43,56
99,69 %	99,99 %

Das Tetrachlorid bildet schön gelbe, prismatische Krystalle, die jedoch bald ihren ursprünglichen Glanz verlieren, matt werden und an der Luft momentan sich in eine schmierige, schwarze Masse verwandeln. Beim Erwärmen im Rohr erhält man im Wesentlichen Stickstoff und Schwefelchlorür, welches sich mit unverändertem Chlorschwefelstickstoff zu Doppelverbindungen vereinigt. Mit Wasser zersetzt sich das Tetrachlorid wie sämmtliche nachfolgende Derivate zu einem schwarzen, unlöslichen Pulver, das theilweise aus Schwefelstickstoff und Schwefel besteht. Die sauer reagirende wässrige Flüssigkeit wurde bei diesem Produkt nicht näher untersucht, erst beim nächsten Chlorid schenkten wir derselben Beachtung.

Thiotrithiazylchlorid.

$N_3S_4 . Cl$.

10,0 Schwefelstickstoff wurden nach Demarçay[1]) mit 20,0 Chloroform auf dem Wasserbade erwärmt, dieser Mischung alsdann ein erwärmtes Gemisch von von 15,0 Schwefelchlorür und 30,0 Chloroform zugesetzt und nun solange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis sich ein schön goldgelbes Pulver ausscheidet und die Krystalle des Schwefelstickstoffs

1) Compt. rend. 91, 1066.

völlig verschwinden. Hierauf wird sofort an der Saugpumpe abfiltrirt, mit heissem Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und endlich dieser am zweckmässigsten mit absolutem Alkohol und Aether verdrängt. Auf Thon getrocknet erhält man so ein goldgelbes krystallinisches Pulver. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 9 Gramm. Dasselbe scheint jedoch von anhängenden Verunreinigungen nicht ganz frei zu sein, denn keine der zahlreichen Analysen konnten mir übereinstimmende Zahlen geben, obwohl in den Bestimmungen die verschiedensten Abänderungen getroffen wurden. Eine derselben ergab folgendes Resultat:

0,1595 Subst. gaben 28 ccm N bei 8° und 714 mm Druck = 20,84% N,

0,1595 Subst. ergaben 0,7665 $BaSO_4$ = 60,83% S,

0,1319 Subst. erforderte 8,1 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlsg. = 21,80% Cl,

was etwa auf die Formel N_3S_4. Cl stimmt, denn:

Gefunden:	Berechnet
N = 20,84%	20,43%
S = 60,83	62,29
Cl = 21,80	17,28
103,47%	100,00%

Diese schlechten Resultate veranlassten mich auf irgend einem anderen Wege ein reineres Produkt zu erhalten und wirklich fand ich im Acetylchlorid ein Mittel, das in jeder Hinsicht gute Resultate lieferte. Zur Darstellung erhitzt man 5,0 Schwefelstickstoff mit 20,0 Acetylchlorid eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler, bis sich ebenfalls ein gelbes Pulver ausgeschieden hat, verdünnt das Gemisch mit etwas Chloroform und saugt alsdann auf einem Filter rasch ab, wäscht mit heissem Chloroform genügend aus und trocknet endlich auf Thon im Vakuum. Dasselbe gab folgendes Analysenresultat:

I.

0,1550 Subst. ergaben 27,95 ccm N bei 11° und 708 mm Druck = 20,28% N,

0,2945 Subst. ergaben 1,3465 $BaSO_4$ = 62,78% S,

0,1505 Subst. ergaben 0,1040 AgCl = 17,09% Cl;

II.

0,1582 Subst. ergaben 29 ccm N bei 9° und 719 mm Druck = 21,09% N,

0,1790 Subst. ergaben 0,1790 AgCl = 18,11% Cl,

0,1475 Subst. ergaben 0,6555 $BaSO_4$ = 61,04% S.

Diese Daten stimmen auf die Formel N_3S_4.Cl, denn:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
N =	20,28%	21,09%	20,43%
S =	62,78	61,04	62,28
Cl =	17,09	18,11	17,28
	100,15%	100,24%	99,99%

Wie bei dieser Reaction das Acetylchlorid in Wirkung tritt, konnte ich trotz vielfacher Versuche nicht entscheiden, jedenfalls entsteht ein sehr leicht zersetzlicher Körper, der stickstoffhaltig ist und nebenbei Schwefel enthält. Zudem war mein Hauptaugenmerk auf Darstellung eines möglichst reinen Ausgangsmaterials gerichtet, was in der That durch diese Reaction gut gelingt.

Die Haupteigenschaften des Thiotrithiazylchlorids sind im Wesentlichen folgende: Das reine Chlorid bildet ein schön goldgelbes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop betrachtet aus gerade auslöschenden rechtwinkligen Täfelchen besteht, die an den kürzeren Seiten in Folge von Zwillingsbildung immer eingekerbt sind. Erhitzt man dasselbe vorsichtig im Reagensrohr, so bemerkt man sehr bald rothe Dämpfe, die jenen intensiven Geruch

nach Stickstoffpentasulfid[1]) besitzen, weiter erhitzt tritt Schmelzung und endlich lebhafte Verpuffung ein unter Entwicklung von schwefliger Säure und Sublimation von Schwefel. Der Schmelzpunkt liegt bei 185—186°. Der Körper ist so ziemlich unlöslich in allen Lösungsmitteln, eine Löslichkeit in Chloroform, wie Demarçay angibt, kann, weil dieselbe zu gering, kaum in Betracht kommen. Dagegen fand ich, dass Essigsäureanhydrid in der Wärme eine schön klare Lösung abgibt, jedoch gelingt es nicht mehr den ursprünglichen Körper daraus abzuscheiden, wahrscheinlich findet vollständige Zersetzung statt. Wasser wirkt sofort unter Zersetzung ein und habe ich besonders bei diesem Präparat die Zersetzungsprodukte in nähere Untersuchung gezogen. Uebergiesst man den Körper mit kaltem Wasser, so entsteht zuerst eine schön gelbe, vollkommen klare Lösung, die sich aber bald milchig zu trüben beginnt; alsdann findet lebhafte Zersetzung statt unter Ausscheidung eines schwarzen amorphen Körpers, den ich nach sorgfältigem Abtrocknen auf Thon in Chloroform vollständig auflösen konnte. Beim Abdunsten erhält man daraus ein Gemenge von Schwefelstickstoff und Schwefel; eine höchst sonderbare Reaction, indem Schwefelstickstoff aus wässriger Lösung rückgebildet wird. Die wässrige, völlig klare Flüssigkeit zeigt folgende Eigenschaften: sie reagirt stark sauer, ist an der Luft ziemlich beständig, erst nach Verlauf etwa eines Tages tritt Trübung unter Abscheidung von Schwefel ein. Mit Kalilauge versetzt scheidet sich sofort Schwefel ab, der sich beim Erwärmen leicht wieder löst, nebenbei entweicht Ammoniak. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung tritt sofort Reduction ein. Permanganat wird sowohl in saurer als alkalischer Lösung rasch entfärbt; dagegen wird Jodlösung, die stark verdünnt angewendet wurde, nicht im Mindesten verändert. All diese Reactionen führten mich auf die über Pentathionsäure ge-

1) Ztschr. anorgan. Chem., Bd. XIII, 200.

machten Angaben[1]) und habe ich versucht, dieselbe in ihren Salzen abzuscheiden, konnte aber immer nur Gemenge verschiedener polythionsaurer Salze erhalten. Jedenfalls bin ich der Meinung, dass durch weitere Aufklärung dieser Reactionen noch am ehesten Licht über die Constitution dieser Derivate geschafft werden würde.

Eine weitere Einwirkung habe ich ebenfalls näher berücksichtigt, nämlich die von Ammoniakgas. Leitet man trockenes Ammoniakgas über das in einem Rohr in eine lange Schichte vertheilte Chlorid, so schwärzt sich dasselbe momentan und vereinigt sich so rasch mit dem Ammoniak, dass meist das ganze Produkt unter Feuererscheinung zum Rohre hinausgeschleudert wurde. Ich brachte desshalb das Produkt in ein Kölbchen, übergoss es mit Chloroform und leitete so trockenes Ammoniakgas durch. Zuerst entsteht ein schwarzer amorpher Körper, alsdann bildet sich unter Ausscheidung von Chlorammonium und Schwefel eine tief dunkelrothe Lösung, aus der beim Abdunsten wieder Schwefelstickstoff auskrystallisirt.

Lässt man Chlorgas auf das in Chloroform vertheilte Chlorid einwirken, so verändert sich dasselbe selbst nach mehrstündiger Einwirkung in keiner Weise. Erhitzt man dasselbe mit Brom und Methylalkohol auf dem Wasserbade, so tritt Zersetzung des jedenfalls zuerst gebildeten Bromids ein unter Abscheidung von Bromammonium, der Schwefel wird sämmtlich oxydirt. Kocht man es mit Kalilauge, so erhält man unter lebhafter Ammoniakentwicklung ein Gemenge von Thiosulfat neben Sulfid und Chlorkalium.

Um die Salznatur des Chlorides nachzuweisen, wurde eine Leitfähigkeitsbestimmung ausgeführt, deren Resultat jedoch nur annähernde Werthe ergab, weil die Zersetzung der wässrigen Lösung doch immerhin ziemlich rasch eintritt. Das Produkt wurde in einem Arrhenius'schen

1) Ann. (Debus.) 244, 115.

Widerstandsgefäss in Wasser von 0° in solcher Menge aufgelöst als einer ungefähr $^1/_{50}$ Normallösung entspricht. Die Leitfähigkeit dieser Lösung wurde sofort mit dem Apparat von Kohlrausch (Telephon mit Wechselstrom) bestimmt. Die molekulare Leitfähigkeit ergab sich dabei = 40 in reciprocen Quecksilbereinheiten. Sie ist demnach von der gleichen Grössenordnung mit der weniger gut leitender Salze. Die Bestimmung wurde dreimal wiederholt und ergab annähernd die gleichen Resultate.

Thiotrithiazylnitrat.

$N_3S_4.NO_3$.

Trägt man nach Demarçay[1]) etwa 1,0 des Thiotrithiazylchlorids in etwa 5,0 kalte concentrirte Salpetersäure ein, so löst sich dasselbe glatt auf unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zu einer klaren gelben Flüssigkeit, aus welcher sich das Nitrat entweder durch Zusatz von Aether als gelbes krystallinisches Pulver oder aber durch Abdunsten im Vakuum in schön ausgebildeten gelben Krystallen gewinnen lässt. Die Krystalle gaben, nachdem sie auf Thon genügend getrocknet waren, folgendes Analysenresultat:

0,12025 Subst. ergaben 0,5770 $BaSO_4$ = 55,50% S,

0,20275 Subst. ergaben 43 ccm N bei 13° C. und 712 mm Druck = 23,83% N,

was auf die Formel $N_3S_4.NO_3$ stimmt, denn:

Gefunden:	Berechnet:
N = 23,83%	24,14%
S = 54,50	55,17
O = 21,68 (Differenz)	20,69
100,01%	100,00%

Das Nitrat bildet schön hellgelbe, glänzende, prismatische Krystalle, die jedoch schon nach einigen Tagen

1) Compt. rend. 91, 1066.

matt werden und an der Luft sich ganz zersetzen. Ihr Schmelz- und Explosionspunkt liegt bei 105°. Durch Druck oder Schlag explodiren die Krystalle mit grosser Heftigkeit, auch beim Erhitzen ist die Explosion eine ziemlich gewaltige. Aus diesem Grunde, besonders da sich die Krystalle nicht ohne Gefahr zerreiben lassen und daher die Mischung mit Bleichromat erschwert ist, war die Verbrennung meist mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft. Oftmals passirte es, trotzdem mit grossen Mengen Bleichromat gemischt wurde, dass die ganze Mischung zum Rohr hinausgeschleudert und dasselbe unter heftiger Detonation zertrümmert wurde.

Gegen Lösungsmittel ist das Nitrat gerade so indifferent wie das Chlorid. Gegen Wasser zeigt es ebenfalls das nämliche Verhalten wie das Chlorid; es löst sich zuerst klar, dann tritt Zersetzung ein, ebenfalls unter Abscheidung des schwarzen amorphen Körpers. Behandelt man das Nitrat mit Zinkstaub und Aether und kocht einige Zeit auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, so erhält man eine schön rothe Flüssigkeit, die im Vakuum abgedunstet ein dunkelrothes zersetzliches Oel hinterlässt, das in seinen Eigenschaften mit dem Stickstoffpentasulfid übereinstimmte.

Thiotrithiazylbromid.

$N_3S_4 . Br.$

Behandelt man das Thiotrithiazylchlorid mit Schwefelkohlenstoff und überschüssigem Brom in der Wärme, so erhält man ein schön goldgelbes krystallinisches Pulver, das zur Entfernung des überschüssigen Broms genügend mit absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen wurde. Auf Thon im Vakuum getrocknet, ergab dasselbe folgendes Analysenresultat:

0,2782 Subst. ergaben 43,5 ccm N bei 25° C. und 715 mm Druck = 16,92% N,

0,1960 Subst. erforderten 7,8 ccm $AgNO_3$ = 31,63 % Br (1 ccm = 0,00795 Br),

0,2572 Subst. ergaben 0,9642 $BaSO_4$ = 51,48 % S,

was auf die Formel $N_3S_4.Br$ stimmt, denn:

Gefunden:	Berechnet:
N = 16,92 %	16,80 %
S = 51,48	51,20
Br = 31,63	32,00
100,03 %	100,00 %

Das Bromid stellt ein schön goldgelbes, mikroskopisch einheitliches Pulver dar, das an trockner Luft ziemliche Beständigkeit zeigt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 185°. Im Reagensrohr erhitzt, gibt es reichlich Brom ab und verpufft bei stärkerem Erhitzen, indem sich Schwefeldioxyd entwickelt und Schwefel sublimirt. Wie Muthmann und Clever[1]) angeben, soll dieses Bromid aus dem von denselben dargestellten Tetrabromid des Schwefelstickstoffs durch Liegen an der Luft entstehen. Mit Wasser zusammengebracht, verhält es sich ganz analog den anderen Derivaten, auch wurde dasselbe von keinem Lösungsmittel aufgenommen. Mit Alkali entstehen im Wesentlichen Gemenge von Thiosulfat, Sulfid unter Entwicklung von Ammoniak neben Halogenalkali.

Thiotrithiazyljodid.

$N_3S_4.J.$

Um dieses Derivat des Schwefelstickstoffs zu erhalten, musste ich viele vergebliche Versuche anstellen, bis es mir endlich gelungen ist, aus einer wässrigen, unzersetzten Lösung des Chlorids durch Zusatz von Jodkaliumlösung den Körper abzuscheiden.

---

1) Berichte 29, 341.

Anfangs behandelte ich eine Lösung des Schwefelstickstoffs in Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Jod in der Wärme, konnte aber nur ganz geringe Mengen eines in schwarzen Nädelchen krystallisirenden Körpers erhalten, die nicht zur Analyse ausreichten. Weiterhin versuchte ich auf das Chlorid Methylalkohol und überschüssiges Jod einwirken zu lassen und erhielt dabei ein dunkelrothes schönes Krystallpulver, das jedoch nie übereinstimmende Analysen gab und sich später als ein Gemenge meines Jodids mit unzersetztem Chlorid herausstellte.

Endlich versuchte ich die Umsetzung in wässriger Lösung. Man löst kleine Mengen des Chlorids, auch das Nitrat und das Bromid können dazu verwandt werden, in einigen Cubikcentimetern destillirtem Wasser und setzt nun zur klaren Lösung etwas überschüssige Jodkaliumlösung (1 : 10) zu. Es scheidet sich sofort ein schön ziegelrother Niederschlag des Jodides aus, der rasch an der Saugpumpe abfiltrirt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und dann mit Alkohol und Aether nachgewaschen wurde. Endlich wird auf Thon im Vakuum getrocknet und sofort analysirt. Bei all diesen Operationen ist möglichst bei niederer Temperatur zu arbeiten; so erfolgte die Filtration stets in einem mit einer Mischung von Eis und Kochsalz umgebenen Trichter und wurden sämmtliche Flüssigkeiten vor der Verwendung in Eis gekühlt. Als vortheilhaft wurde auch befunden, dass das Produkt im Gooch'schen Tiegel auf Asbest viel reiner und unzersetzter erhalten wurde als auf dem Filter. Eine damit ausgeführte Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3172 Subst. ergaben 39,4 ccm N bei 726 mm Druck und 12,5° C. = 14,23 % N,

0,2227 Subst. ergaben 0,7060 $BaSO_4$ = 43,54 % S,

0,1380 Subst. erforderten 4,7 ccm Thiosulfat = 41,75 % J (1 ccm Thiosulfat = 0,01233 J),

was auf die Formel $N_3S_4.J$ stimmt, denn:

Gefunden:	Berechnet:
N = 14,23 %	14,14 %
S = 43,54	43,09
J = 41,75	42,76
99,47 %	99,99 %

Trotz vielfacher Versuche und Abänderungen in den Bestimmungen konnte kein besseres Resultat in der Jodbestimmung erzielt werden. Da besonders die Carius'sche Methode schlechte Zahlen ergab, habe ich die Jodbestimmung durch Titration versucht. Ich benützte dazu den Schütze'schen[1]) Joddestillationsapparat. Die Substanz wurde mit Alkali in der Kälte zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, gepulverter Eisenammoniakalaun zugegeben, hierauf aus diesem Gemisch das Jod durch Erwärmen ausgetrieben und in verdünnter Jodkaliumlösung aufgefangen. Endlich wurde mit Thiosulfat wie bekannt titrirt.

Das Thiotrithiazyljodid bildet ein schön dunkelrothes krystallinisches Pulver, das sich unter dem Mikroskop aus einheitlichen, dunkelrubinrothen, stark pleochroitischen Krystallen zusammengesetzt erweist. An trockener Luft ist es leidlich beständig, besonders in ammoniakhaltiger Atmosphäre jedoch tritt Schwarzfärbung und Zersetzung ein. Einmal beobachteten wir sogar eine so rasch vor sich gehende Zersetzung, dass das Präparat unter Feuererscheinung und Ausstossung von Joddämpfen zum Wägegläschen herausgeschleudert wurde. Sein Schmelzpunkt liegt bei 145 °. Im Reagensrohr erhitzt, verpufft es lebhaft unter Ausstossung von Joddämpfen, Entwicklung von schwefliger Säure und Sublimation von Schwefel. Mit Wasser gekocht wird es ganz analog den vorhergehenden Derivaten zerlegt. Mit Alkali gibt es ebenfalls Thiosulfat, Sulfid neben Jodkalium unter Entwicklung von

1) Dingler's Polyt. Journ. Bd. 266, 45.

Ammoniak. Von Lösungsmitteln wird es ebenfalls nur unter Zersetzung gelöst.

Thiotrithiazylrhodanid.

$N_3S_4 . NCS$.

Löst man, wie beim vorigen Produkt, je kleine Mengen des Chlorids, etwa 0,1 in einigen Cubikcentimetern destillirtem Wasser und setzt etwas überschüssige Rhodankaliumlösung (1:20) etwa $^1/_2$ ccm zu, so bleibt die Flüssigkeit zuerst ganz klar, erst nach einiger Zeit scheidet sich ein aus schönen goldgelben Nädelchen bestehender Niederschlag aus, der ziemlich voluminös ist und nur schwer absitzt. Man filtrirt rasch an der Saugpumpe ab, indem man ebenfalls möglichst für Eiskühlung sorgt und am besten auch wieder Asbest an Stelle von Filtrirpapier verwendet, endlich wird mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das so erhaltene Produkt gab folgende Analysenzahlen:

I.

0,0962 Subst. ergaben 20,7 ccm N bei 12° und 721 mm Druck = 24,54 % N,
0,1717 Subst. ergaben 0,8780 $BaSO_4$ = 70,23 % S,
0,1215 Subst. ergaben 0,0260 CO_2 = 5,83 % C;

II.

0,0760 Subst. ergaben 16,8 ccm N bei 15° und 708 mm Druck = 24,59 % N,
0,0610 Subst. ergaben 0,3137 $BaSO_4$ = 70,62 % S,
0,1575 Subst. ergaben 0,0325 CO_2 = 5,62 % C,

was auf die Formel $N_3S_4 . NCS$ stimmt, denn:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
N =	24,54 %	24,59 %	24,56 %
S =	70,23	70,62	70,17
C =	5,83	5,62	5,26
	100,60 %	100,83 %	99,99 %

Die Kohlenstoffbestimmung ergab trotz mehrfacher Wiederholung, und obgleich sehr vorsichtig unter Vorlage einer Schicht Bleichromat vor die reducirte Kupferspirale gearbeitet wurde, doch immer etwas zu hohe Zahlen, was bei dem hohen Schwefelgehalt der Substanz und der raschen Zersetzung derselben wohl von etwas übergangener schwefliger Säure herrühren mag.

Das Rhodanid stellt ein schön broncefarbenes, in feuchtem Zustande mehr goldgelbes Pulver dar, das unter dem Mikroskop betrachtet aus gut ausgebildeten Krystallnädelchen besteht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 78—79°, ausnahmsweise viel niedriger als derjenige der andern Derivate. Im Reagensrohr erhitzt, verpufft es und hinterlässt einen kohligen Rückstand unter Sublimation von Schwefel. Mit Wasser gekocht, zersetzt es sich wie die andern Derivate. Mit Alkali entsteht Thiosulfat, Sulfid, Rhodankalium, und Ammoniak entweicht. Zum Unterschied von allen übrigen Derivaten löst sich dasselbe beim Erwärmen in Benzol und Essigsäure, jedoch lässt sich das Produkt beim Abkühlen nicht mehr daraus abscheiden, so dass eine von mir gehoffte Molekulargewichtsbestimmung nicht ausführbar war. Was endlich seine Beständigkeit an trockener Luft anlangt, so steht es dem Chlorid, dem beständigsten Schwefelstickstoffderivat, ebenbürtig zur Seite.